Ueber einige

# Derivate der Opiansäure

und

# Untersuchung von Magneteisen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

der

**Hohen Philosophischen Facultät**

der

## Universität Erlangen

vorgelegt von

Hermann Weigmann

aus Fürth in Bayern.

Münster.

Druck der Coppenrath'schen Buchdruckerei.

1888.

Ueber einige

# Derivate der Opiansäure

und

# Untersuchung von Magneteisen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

der

**Hohen Philosophischen Facultät**

der

Universität Erlangen

vorgelegt von

Hermann Weigmann

aus Fürth in Bayern.

Münster.

Druck der Coppenrath'schen Buchdruckerei.

1888.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546420_0172

Vorliegende Arbeiten wurden auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. **A. Hilger** in dessen Laboratorium zu Erlangen ausgeführt. Ich gestatte mir, diesem meinem hochverehrten Lehrer für die freundliche Unterstützung mit Rath und That und das meinen Arbeiten gewidmete lebhafte Interesse an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen.

# Ueber einige Derivate der Opiansäure.

Die Opiansäure wurde im Jahre 1842 von Justus v. Liebig und Friedrich Wöhler[1]) durch Einwirkung von Mangansuperoxyd und Schwefelsäure auf Narcotin entdeckt, wobei dieses Alkaloid in Cotarnin, Opiansäure und Kohlensäure zerfällt. Sodann stellte Wöhler[2]) genauere Untersuchungen über die Constitution der Opiansäure an, indem er die Einwirkung von Ammoniak, schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff studirte. Beim Lösen der Opiansäure in Ammoniak und Verdunsten derselben erhielt er einen Körper, den er Opiammon nannte und für das Anhydrid des opiansauren Ammoniums hielt.

Durch Einwirkung von schwefliger Säure bildete sich opianschweflige Säure und beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die heisse wässerige Lösung der Opiansäure Sulfoopiansäure. Wöhler betrachtete die Opiansäure selbst als „eine copulirte oder gepaarte Säure, welche als Paarling 2 Molecüle Wasser enthält, an dessen Stelle schweflige Säure und Schwefelwasserstoff als andere Paarlinge treten können", er gab ihr die Formel: $H + C_{20} H^6 O_7 + H_2 = C_{20} H_9 O_{10}$, wobei $H_2$ durch $S_2$ und $H_2$ vertretbar ist. Durch Oxydation mittelst Bleisuperoxyd und Schwefelsäure erhielt Wöhler die Hemipinsäure:

$$C_{10} H_4 O_5 + H.$$

Ferner beschäftigten sich mit der Frage über die Constitution der Opiansäure oder vielmehr mit der des Narcotins: zunächst J. Blyth[3]), welcher die Opiansäure durch Einwirkung von Pla-

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie 44, S. 126.
[2]) Daselbst 50, S. 1.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 50, S. 29.

tinchlorid auf Narcotin erhielt, Laurent[1]), welcher die Zusammensetzung durch die Formel: $C_{20}$ $H_{10}$ $O_{10}$ ausdrückt, und Anderson[2]), der das Narcotin durch verdünnte Salpetersäure zersetzt. Den hiebei erhaltenen Körper nennt Anderson Teropiammon, weil er durch die Analyse fand, dass einem Aequivalent Ammoniak drei Aequivalente Opiansäure entsprechen. Er stellte auch die Aether der Opiansäure und der Hemipinsäure dar und fand dabei, dass letztere zweibasisch ist. Ferner erhielt er durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf die Opiansäure einen Farbstoff, den er für Alizarin hielt. Er vermuthete, dafs durch die concentrirte Schwefelsäure der Opiansäure zwei Molecüle Wasser entzogen und Alizarin gebildet würde.

Genaueren Aufschluss über die Constitution der Opiansäure erhielten wir erst durch die umfassenden Arbeiten von Matthiessen und Foster[3]). Diese beiden Chemiker fanden, dafs bei der Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf Opiansäure und Hemipinsäure sich Chlor- resp. Jodmethyl und neue Säuren bilden. Die durch diese Reaction auf Opiansäure entstandene Säure nennen sie Methylnoropiansäure. Die Einwirkung auf Hemipinsäure dagegen zerfällt in zwei Phasen: durch Chlorwasserstoffsäure wird nur eine Methylgruppe weggenommen und es entsteht Methylhypogallussäure, durch Jodwasserstoffsäure werden jedoch zwei Methylgruppen entzogen und die gebildete Säure heisst dann Hypogallussäure. Aus diesen Reactionen und der Thatsache, dass die Hemipinsäure zweibasisch ist, schliessen sie nun, dass diese Säure ein dimethylisirtes Derivat einer Dioxyterephtalsäure sei. Die oben genannte Reaction von Jodwasserstoffsäure mit Hemipinsäure hat Paul Liechti[4]) wiederholt und fand, dass Hypogallussäure hiebei in zwei Modificationen auftrete, die er Opinsäure und Isopinsäure nannte. Letztere wurde jedoch von Beckett

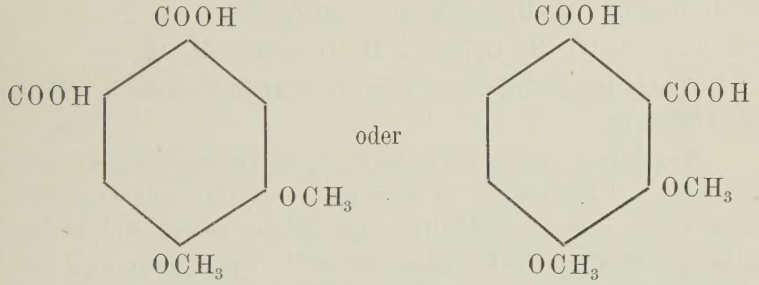
[1]) Ann. Chem. Pharm. 62, S. 95.

[2]) Transactions of the Royal Socicty of Edinburgh Vol. XX, Part. III, 347. Im Auszug: Ann. Chem. Pharm. 86, S. 179.

[3]) Proceedings of the London Royal Society XI 55, XII 501, XVI 39, XVII 337 und 340. Im Auszug: Ann. Chem. Pharm. Suppl. 1; 330, 2; 377, 5; 332 und 7, 59 und 63.

[4]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 7, 149.

und Alder Wright[1]), welche beide sehr genaue und ausführliche Untersuchungen über das Narcotin und seine Derivate machten, mit Methylnorhemipinsäure identificirt, während die sogenannte Opinsäure vielleicht verunreinigte Protocatechusäure war. Denn diese ist neben Methylnorhemipinsäure und Methylprotocatechusäure von ihnen als das wirkliche Reactionsproduct der Jodwasserstoffsäure auf Hemipinsäure erkannt worden und somit Hypogallussäure identisch mit Protocatechusäure. Die Opiansäure ist nach ihnen das Halbaldehyd der Hemipinsäure. Mit Bezugnahme auf diese Resultate schliessen Beckett und Alder Whrigt, dass die Hemipinsäure eine dimethoxylirte Phtalsäure sei, welcher folgende Zusammensetzung zukomme:




Diese Ansichten von der Constitution der Hemipinsäure und Opiansäure fanden Bestätigung durch die Arbeiten von Ferd. Tiemann und Benno Mendelsohn[2]), indem diese aus der von der Isophtalsäure derivirenden Aldehydovanillinsäure zwei isomere Säuren, die Isohemipinsäure und Isoopiansäure, darstellten.

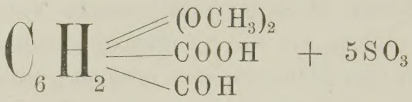
Während sich die genannten Chemiker mit der Constitution und der Abstammung der Opiansäure beschäftigten, studirten Liebermann und Chojnacki[3]) die durch Anderson beobachtete Farbstoffbildung, welche bei der Behandlung der Opiansäure mit concentrirter Schwefelsäure auftritt. Sie vermuthen, dafs durch die oxydirende Wirkung der concentrirten Schwefel-

[1]) Journal of the Chemical Society 1876 Vol I, p. 164 und 1877 Vol. II, pag. 545.

[2]) Berliner Berichte X, 393.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 162.

säure unter Entwickelung von schwefliger Säure und Kohlensäure die beiden Methyle und das Kohlenoxyd der Aldehydgruppe abgespalten wird, d. h. dass sich zunächst Hypogallussäure (Protocatechusäure) bildet:



$$= 3CO_2 + 5SO_2 + 2H_2O + C_6H_3\begin{cases}(OH)_2\\COOH.\end{cases}$$

Es findet sodann eine Condensation von Hypogallussäure zu Rufiopin, wie sie diesen Farbstoff nennen, statt, ähnlich wie sich die Gallussäure zu Rufigallussäure condensirt:

$$2\ (C_7\ H_6\ O_4) - 2\ H_2\ O = C_{14}\ H_8\ O_6.$$

Durch Reduction dieses Körpers mittelst Zinkstaub erhielten sie Anthracen.

Neuerdings versuchte O. Prinz[1]), die Opiansäure noch weiter und zwar in Fettkörper zu zerlegen, was ihm mit Opiansäure selbst nicht, jedoch mit Methylnoropiansäure gelang, welche durch salpetrige Säure in Oxalsäure zerlegt wird. Opiansäure wird durch salpetrige Säure nicht von Salpetersäure unter Bildung von Mononitroopiansäure angegriffen. Hiebei entsteht etwas Nitrohemipinsäure, welche sich durch grössere Löslichkeit in Wasser auszeichnet. Durch Reduktion der Nitroopiansäure mit Zinnchlorür oder Schwefelammonium erhielt O. Prinz die Azoopiansäure, welche durch weitere Behandlung mit Barytwasser in Amidohemipinsäure überzugehen scheint. Salzsäure und chlorsaures Kali bildet Monochloropiansäure und mit Methylnoropiansäure das analoge Chlorprodukt, ebenso gibt Brom ein Substitutionsprodukt. Phosphorpentachlorid gibt ein unbeständiges Säurechlorid, das durch Reduktion in Meconin übergeht.

Opiansäurehaltige Laugen, welche Herr Dr. v. Gerichten bei seinen Studien über die Constitution des Cotarnins als Nebenprodukt erhalten hatte und mir von ihm in liebenswürdigster

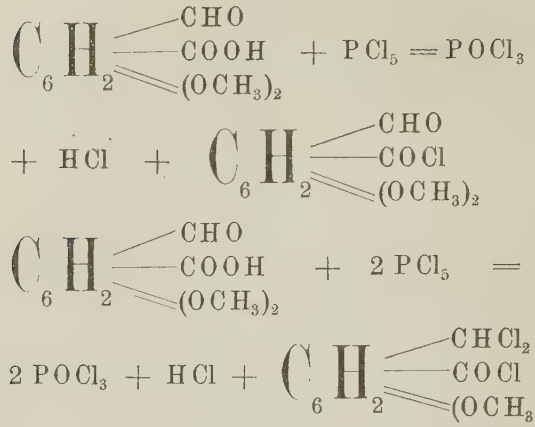
[1]) Journal für praktische Chemie 1881, Nr. 19.

Weise zur Verfügung gestellt wurden, gaben Veranlassung zu einer Reihe von Versuchen, welche bezweckten, so weit das vorhandene Material reichte, die Einwirkung von Phosphorpentachlorid, von Essigsäureanhydrid, sowie von Dimethylanilin bei Gegenwart von Zinkchlorid nach O. Fischer zu studiren.

Die Abscheidung der Opiansäure aus den stark alkalischen Laugen geschah in folgender Weise. Dieselben wurden das erste Mal mit verdünnter Salzsäure neutralisirt und angesäuert, wodurch sich die Opiansäure als Niederschlag absetzte. Nach vollständigem Auswaschen wurde dieser mehrere Male mit heissem Wasser umkrystallisirt und da immer noch anorganische Beimengungen vorhanden, die Opiansäure mit absolutem Alkohol getrennt und durch Verdampfen desselben rein erhalten. Bei einer zweiten Portion wurde anstatt Salzsäure verdünnte Schwefelsäure benützt, da sich das schwefelsaure Kalium durch seine Schwerlöslichkeit im Wasser und fast Unlöslichkeit im Alkohol leicht von der Opiansäure trennen lässt. Es fällt nämlich beim Neutralisiren in Folge der starken Concentration der Laugen zuerst der grösste Theil des schwefelsauren Kaliums in langen spiessförmigen Krystallen aus, während sich die Opiansäure durch langsameres Absetzen darüberlagert und auf diese Weise schon leichter abgehoben werden kann. Löst man nun die Opiansäure mit Alkohol, so wird sie aus demselben vollkommen rein von unorganischen Bestandtheilen erhalten. Das nur schwach gelblich gefärbte Material schmolz bei 139° C.

## Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Opiansäure.

Gemäss dem Charakter der Opiansäure als einer Aldehydsäure ist zu erwarten, dass durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid sich zunächst ein Säurechlorid bilde, und dass dann bei weiterer Einwirkung der Sauerstoff des Aldehyds durch zwei Atome Chlor ersetzt werde. Durch Gleichungen ausgedrückt, müsste die Reaction folgendermassen verlaufen:



Es wurden 5 Gramm Opiansäure mit ungefähr 15 Gramm Phosphorpentachlorid in einer Retorte vor dem Rückflusskühler erhitzt. Es erfolgte schon bald eine Reaction, indem die Opiansäure mit einem Theil des Phosphorpentachlorids zusammenschmolz und sich zugleich Salzsäuredämpfe entwickelten. Nach beendigter Reaction wurde das überschüssige Phosphorpentachlorid durch Destillation zu entfernen gesucht und der Rückstand durch vorsichtiges Waschen mit kaltem Wasser gereinigt. Auf diese Weise wurde ein schmieriges, fast öliges Produkt erhalten, welches in der Kälte zu einer braunen Masse erstarrte. Dieselbe rauchte an der Luft und zersetzte sich beim längeren Stehen unter Wasser, indem sie blasig aufgetrieben wurde und Salzsäure abgab. Die erhaltene Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform und heissem Benzol, schwerer löslich in Aether und kaltem Benzol, fast unlöslich in Ligroin.

Nach diesen Beobachtungen wurde sogleich eine zweite Probe unter denselben Umständen in Reaction genommen: es erfolgte die Einwirkung in derselben Weise. Das erhaltene und mit Wasser gewaschene Produkt wurde in absolutem Alkohol gelöst und aus demselben zweimal umkrystallisirt. Ich erhielt so weisse Nadeln, die sich zu Sphärokrystallen zusammensetzten, bei 84° C. schmolzen, bei längerem Stehen über Schwefelsäure sich aber gelb färbten. Die gelb gefärbten Theile wurden durch Waschen mit Alkohol weggenommen und nun mit dem getrockneten Produkt

eine Chlorbestimmung durch Schmelzen mit einer abgewogenen Menge Calciumoxyd versucht. Diese ergab bei 0,1865 Gramm Substanz 0,011 Gramm Silber = 0,0036 Gramm Chlor und nach Abzug der im nicht ganz chlorfreien Calciumoxyd enthaltenen Menge Chlor

(0,00 27 Gr. Cl. in 20,211 Gr. Ca O)

nur noch 0,0009 Gr. Cl.

Für $C_{10}$ $H_9$ $O_4$ Cl

| berechnet | gefunden |
|---|---|
| 15,53 %. | 0,48 % Cl. |

Dies Ergebniss der Analyse beweist, dass das wahrscheinlich gebildete Säurechlorid sich schon an der Luft, noch mehr aber bei der Reinigung mit Wasser und dem Umkrystallisiren zersetzt hatte.

Es wurde noch ein dritter Versuch gemacht, und zwar wurden die angewandten Substanzen genau in dem Verhältniss genommen, dass auf je 1 Molecül Opiansäure 2 Molecüle Phosphorpentachlorid kamen. Das Gemenge wurde in ein Glasrohr mit Capillaröffnung eingeschmolzen und zuerst im Wasserbade erhitzt. Es löste sich wiederum die Opiansäure schon bei einer Temperatur unter 70° in dem einen Theil des Phosphorpentachlorid auf, während das überschüssige Phosphorpentachlorid zu Boden sank. Sodann wurde die Erwärmung im Oelbade bis zu 140° fortgesetzt und da auch hier eine weitere Einwirkung nicht stattfand, so wurde die Röhre vollständig zugeschmolzen und nun im Schiessofen einer Temperatur bis zu 200° C. ausgesetzt. Aber auch hier hatte das zweite Molecül Phosphorpentachlorid nicht eingewirkt, sondern war ganz unverändert geblieben. Die überstehende Flüssigkeit wurde in Wasser gegossen, wo sie erstarrte, und wie die vorhergehenden Proben behandelt. Das aus absolutem Alkohol umkrystallisirte Produkt wurde wiederum zu einer Chlorbestimmung benützt.

| | | |
|---|---|---|
| 0,2912 | Gramm | Substanz ergaben |
| 0,0074 | „ | Chlor und nach Abzug |
| von 0,0049 | „ | Chlor (in 38,45 Gramm Calciumoxyd) |
| bleiben 0,0025 | Gramm | Chlor. |

Für $C_{10}$ $H_9$ $O_4$ Cl

| berechnet | gefunden |
|---|---|
| 15,53 % | 0,85 % Chlor. |

Aus diesen Versuchen resultirt, dass Phosphorpentachlorid auf Opiansäure schon fast bei gewöhnlicher Temperatur einwirkt. Das erhaltene Produkt ist das Säurechlorid, welches in Folge seiner grossen Unbeständigkeit eine Isolirung und Analyse unmöglich macht. Ein zweites Molecül Phosphorpentachlorid wirkt selbst bei einer Temperatur von 200° C. und dem dabei gewiss starken Drucke nicht ein.

Vorliegende Beobachtungen über die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Opiansäure wurden schon im Juni vorigen Jahres angestellt und abgeschlossen, sie sind also unabhängig von der erst im October desselben Jahres erschienenen Arbeit von O. Prinz[1]). Derselbe erhielt auch das Säurechlorid; seine Versuche, dasselbe rein darzustellen, misslangen aber ebenfalls. Ob eine weitere Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Opiansäure möglich sei, untersuchte Prinz nicht.

## Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Opiansäure.

(Perkin'sche Reaction.)

10 Gramm Opiansäure wurden mit den gleichen Theilen Essigsäureanhydrid und wasserfreiem, geschmolzenem, essigsaurem Natron gemengt und in einem Kolben am Rückflusskühler im Oelbade erhitzt. Die Temperatur wurde bis zu 170° C. gesteigert und ungefähr 10 Stunden lang auf derselben Höhe erhalten. Die nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte braune Masse wurde mit Wasser gewaschen und eine Probe durch Kochen mit Kalilauge gelöst. Da durch Neutralisiren mit Salzsäure kein Niederschlag entstand, so ist anzunehmen, dass das erhaltene Produkt sich im Wasser löst. Da ich durch Ausziehen dieser Lösung mit

[1]) Journal für praktische Chemie 1881, Nr. 19.

Aether und Verdunsten desselben einen weissen krystallinischen Rückstand erhielt, so wurde die ganze Menge des erhaltenen Produktes durch Kalilauge gelöst, mit Salzsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether erhielt ich sodann einen weissen krystallinischen Körper, der sich leicht in Alkohol und Aether, schwerer in Wasser löst, mit dem Schmelzpunkte 119° C.

Auf dieselbe Weise wurde nun eine grössere Menge dieses Körpers hergestellt und diese der Elementaranalyse unterworfen.

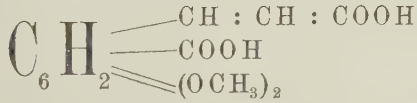
1) 0,218 Gramm der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben bei der Verbrennung 0,457 Gramm Kohlensäure und 0,112 Gramm Wasser.

2) 0,3104 Gramm Substanz gaben 0,6525 Gramm Kohlensäure und 0,1515 Gramm Wasser.

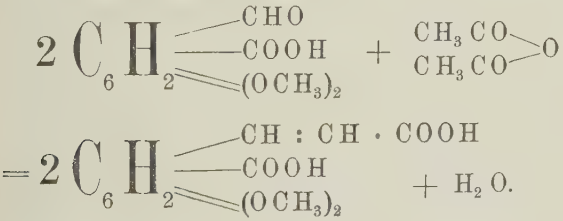
Für $C_{12}\ H_{12}\ O_6$

| | berechnet: | gefunden: 1. | 2. |
|---|---|---|---|
| C | 57,14 | 57,16 | 57,32 |
| H | 4,8 | 5,7 | 5,4 |
| O | 38,06 | 37,14 | 37,28 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Diese Resultate beweisen, dass eine acethylirte Opiansäure hier vorliegt und obige Zusammensetzung und folgende Constitution besitzt:



Die Reaction ist, wie ersichtlich, eine sehr glatte und ganz analog der Darstellung der Zimmtsäure aus Benzaldehyd:



## Einwirkung von Dimethylanilin auf Opiansäure bei Gegenwart von Zinkchlorid.

Durch Anwendung der genannten Agentien wurde beabsichtigt, ein Condensationsprodukt herzustellen, und zwar in analoger Weise, wie es O. Fischer[1]) durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Dimethylanilin erhielt.

Die Condensationsprodukte mit tertiären aromatischen Basen sind seit dem Jahre 1874 durch die Arbeiten von Baeyer und Caro[2]) über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Dimethylanilin bekannt geworden. Sie zeigten zum ersten Male, dass hier in Ermangelung eines Wasserstoffs der Amidogruppe ein Wasserstoff des Benzolkernes in Reaction trete. Hierauf wurden weitere Versuche in dieser Richtung angestellt; zunächst von Michler[3]), dann von Hannimann und Hanhart[4]) und hauptsächlich von Doebner[5]) und E. und O. Fischer[6]). Letztere erkannten, dass hier ähnliche Condensationsprodukte entstehen, wie sie schon mit Phenolen erhalten worden waren, und zeigten durch zahlreiche Versuche, dass nicht nur mit Säurechloriden, sondern auch mit Säuren, Alkoholen und Aldehyden Condensationsprodukte mit tertiären, secundären und primären Basen gebildet werden. Diese Condensationsprodukte gehen durch gelinde Oxydation in Farbstoffe über, welche das Interesse der Techniker erweckt haben, so dass sie jetzt einen grossen Theil der Anilinfarbenfabrikation ausmachen. So wird schon seit 1878 der von Doebner aus Benzotrichlorid und Dimethylanilin erhaltene Farbstoff unter dem Namen Malachitgrün fabrikmässig dargestellt.

Bald darauf haben E. und O. Fischer entdeckt, dass die aus Benzaldehyd und Dimethylanilin erhaltene Leukobase durch Oxydation dieselbe Farbbase liefert, und es wurde seitdem von

[1]) Ann. Chem. Pharm. 206, 83.
[2]) Berl. Ber. XII, 809.
[3]) Berl. Ber. IX 400 und 716, X 2078 und 2081.
[4]) Daselbst X 1235 und XII 680.
[5]) Daselbst XI 1236.
[6]) Daselbst IX 1753, X 952 und 1623, XI 950, XII 1684 und 1693, XIII 665.

verschiedenen Fabriken dieses Verfahren aufgenommen, um einen dem Malachitgrün identischen Farbstoff unter verschiedenen Namen, wie Victoriagrün, Neugrün etc., herzustellen. Auch gebührt unstreitig E. und O. Fischer das Verdienst, die Beziehungen dieser Condensationsprodukte und deren Farbbasen zur Rosanilingruppe aufgefunden zu haben.

Da die Opiansäure ebenfalls eine Aldehydgruppe enthält, so wurde versucht, durch Einwirkung von Dimethylanilin ein Condensationsprodukt herzustellen, welches analog wäre dem von O. Fischer aus Benzaldehyd dargestellten Tetramethyldiamidotriphenylmethan. Es wäre ja wohl auch möglich, dass die noch vorhandene Säuregruppe ebenfalls mit in Reaction trete.

Es wurden daher 5 Gramm Opiansäure mit 15 Gramm Dimethylanilin und ungefähr ebenso viel festem und trockenem Zinkchlorid ganz genau nach den Angaben O. Fischers behandelt. Das Gemenge wurde in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade erhitzt, wobei sehr bald eine Einwirkung erfolgte, indem sich die Masse grün färbte. Da der Brei sehr dick und zähe war, so ist es nach Angabe Fischers von Vortheil, wenn man mit Wasser verdünnt, indem so die Masse besser durcheinander gemengt werden kann und das Zinkchlorid zwar nicht mehr fest und wasserfrei ist, die erhaltene concentrirte Lösung jedoch ebenso stark wasserentziehend wirkt. Es wurde daher mehrmals Wasser zugegeben und die Einwirkung unter beständigem Umrühren so lange fortgesetzt, bis die Masse wieder ganz zähe wurde und eine Probe mit Kalilauge behandelt nur noch wenig freies Dimethylanilin hinterliess. Die grösste Schwierigkeit besteht nun in der Reinigung des so erhaltenen Produktes. Nach Fischer wird die Masse mit Wasser aufgekocht, die überstehende Flüssigkeit, welche das Zinkchlorid gelöst enthält, abgegossen und überhitzter Wasserdampf eingeleitet, um das nicht in Reaction getretene Dimethylanilin auszutreiben. Das so erhaltene Produkt sei ziemlich reine Leukobase. Diesen Vorschriften folgend, konnte ich bei der ersten Darstellung kein zinkfreies Produkt erhalten und wiederholte daher bei den späteren Darstellungen diese Reinigungsmethoden mehrmals. Ich erhielt erst nach tagelangem Behandeln mit siedendheissem Wasser und Einleiten von überhitztem Wasserdampf, ferner

durch mehrmaliges Lösen mit Salzsäure und Ausfüllen mit überschüssiger Kalilauge ein Zink- und Dimethylanilin-freies Produkt.

Bei öfterer Darstellung dieser Base machte ich ähnliche Erfahrungen, wie Fischer: Es ist geboten, nur kleinere Portionen von Opiansäure in Reaction zu bringen, da wegen der Zähigkeit der Masse bei grösseren Mengen eine vollständige Einwirkung nicht möglich ist. So erhielt ich bei Anwendung von 20 Gramm Opiansäure selbst bei langer Einwirkung eine verhältnissmässig geringe Ausbeute, während ein grosser Theil der Opiansäure aus den Waschwassern beim Eindampfen unverändert wieder erhalten wurde. Ferner muss das Zinkchlorid ziemlich rein von basisch kohlensaurem Zink sein, da dieses die Reaction beeinträchtigt.

Die durch die obige Behandlungsweise gereinigte Leukobase löste sich nur in heissem Alkohol und in Aether leicht, schwerer in kaltem Alkohol und heissem Ligroïn, fast gar nicht in Benzol. Sie wurde daher aus heissem Alkohol umkrystallisirt, indem die Lösung stark eingedampft und zur Krystallisation im Vacuum gebracht wurde.

Ich erhielt so grosse halbkugelige Krystallaggregate, welche auf der convexen Seite ein traubenförmiges Aussehen haben und beim Zerdrücken in concentrisch gruppirte Fasern zerfallen. Der Schmelzpunkt ist 74° C. Leider stand mir überhaupt wenig Material zu Gebote, um diese Base näher studiren zu können. Ich musste mich daher auf die Darstellung der zwei wichtigsten Salze, nämlich des pikrinsauren und des Platindoppelsalzes, beschränken.

Zur Darstellung des pikrinsauren Salzes wurde eine concentrirte wässerige heisse Lösung von Pikrinsäure in die alkoholische Lösung der Leukobase eingetragen, worauf sich beim Erkalten aus der anfangs nur etwas trüben, gelblichgrünen gefärbten Flüssigkeit ein grüner Niederschlag absetzte. Das eingeengte Filtrat ergab in der Kälte denselben grünen Niederschlag. Beide Niederschläge wurden nun auf dem Wasserbade wieder gelöst und noch etwas Pikrinsäurelösung zugesetzt. Letzteres geschah, um ein Verschmieren der Substanz zu verhüten, was nach Fischer ohne diese Vorsichtsmassregel leicht geschieht. Ich erhielt auf diese Weise das pikrinsaure Salz zum grössten Theil in dendritischer Form, während sich ein Theil zu Sphärokrystallen zusammenge-

setzt hatte. Beide Formen sind dunkelgrün gefärbt, lösen sich leicht in heissem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol und in heissem Wasser.

Ein anderer Theil der Leukobase wurde zur Darstellung des Platindoppelsalzes benützt, indem in die erwärmte salzsaure Lösung derselben eine concentrirte Platinchloridlösung eingetragen wurde; es entstand nach einiger Zeit ein schmutziggelber Niederschlag. Dieser wurde filtrirt, gewaschen und auf dem Wasserbade vorsichtig mit heissem Wasser, dem etwas Alkohol zugesetzt war, wieder gelöst. Beim Erkalten scheidet sich der Niederschlag als dunkelgrüne flockige Masse wieder aus. Das Filtrat wurde beim Eindampfen dunkelblau.

Die Leukobase und die beiden Salze wurden der Analyse unterworfen und hiebei folgende Resultate erhalten.

Die folgenden Stickstoffbestimmungen wurden sämmtlich nach der Dumas'schen Methode gemacht.

Die Stickstoffbestimmung der Leukobase ergab bei Anwendung von 0,208 Gramm Substanz 20 Ccm. Stickstoff bei 17,5° C. Temperatur und 739 mm. Barometerstand, woraus sich 10,6% Stickstoff berechnen. Von zwei Verbrennungen der Leukobase ergab:

1) 0,0695 Gramm angewandte Substanz, 0,185 Gramm Kohlensäure und 0,057 Gramm Wasser.

2) 0,173 Gramm Substanz, 0,5035 Gramm Kohlensäure und 0,107 Gramm Wasser.

Nach Procenten berechnet:

| | 1. | 2. |
|---|---|---|
| C | 72,6 | 79,36 |
| H | 9,11 | 6,87 |

Vom pikrinsauren Salz, welches in Dendriten erhalten wurde, gaben:

1) 0,159 Gramm Substanz 21,8 Ccm. Stickstoff bei 18,4° C. Temperatur und 744 mm Barometerstand.

2) 0,141 Gramm Substanz, 22,6 Ccm. Stickstoff bei 22,4° C. Temperatur und 743 mm Barometerstand.

Der daraus berechnete Prozentgehalt ist:

| | 1. | 2. |
|---|---|---|
| N | 15,4 | 15,1 |

Das in Sphärokrystallen erhaltene pikrinsaure Salz gab 18 Procent Stickstoff. Da dies genau der Stickstoffgehalt der Pikrinsäure ist, so muss angenommen werden, dass diese Sphärokrystalle nur grünlich gefärbte Pikrinsäure waren.

Beim Platindoppelsalz gaben 0,15 Gramm Substanz 0,042 Gr. Platin, woraus sich 28 Procent Platingehalt berechnet.

Aus dem hohen Stickstoffgehalt der Leukobase und des pikrinsauren Salzes muss man schliessen, dass das gebildete Produkt ein sehr complicirtes ist. Denn ein Condensationsprodukt der Opiansäure mit zwei Molecülen Dimethylanilin verlangt nach der Berechnung erst 6,45% Stickstoff und ein solches mit drei Molecülen Dimethylanilin verlangt ebenfalls erst 7,82% Stickstoff.

Es müssen also in dem erhaltenen Produkt mehr als drei Molecüle Dimethylanilin eingetreten sein. So fand ich, dass erst ein Produkt mit zehn Molecülen Dimethylanilin einen so hohen Stickstoffgehalt habe, der dem von mir gefundenen gleichkomme. Die weitere Berechnung eines solchen Körpers auf sein pikrinsaures- und Platindoppelsalz gibt Werthe, die mit den von mir bei diesen Salzen gefundenen Werthen so ziemlich übereinstimmen.

Für $C_{90}\ H_{104}\ N_{10}\ O_2$.

| Berechnet | Gefunden | |
|---|---|---|
| | 1. | 2. |
| C 79,6 | 72,6 | 79,36 |
| H 7,6 | 9,08 | 6,87 |
| N 10,3 | 10,6 | — |
| O 2,5 | — | — |

Pikrinsaures Salz:

$C_{90}\ H_{104}\ N_{10}\ O_2\ .\ 10\ C_6\ H_3\ N_3\ O_7$

| Berechnet | Gefunden | |
|---|---|---|
| | 1. | 2. |
| N 15,3% | 15,4% | 15,1% |

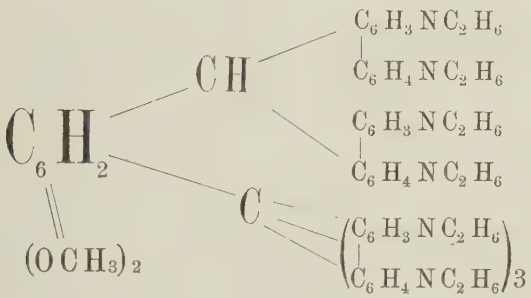
Platindoppelsalz:

$C_{90}\ H_{104}\ N_{10}\ O_2\ .\ 10\ HCl\ .\ 5\ Pt\ Cl_4$.

| Berechnet | Gefunden |
|---|---|
| Pt 28,8% | 28%. |

Da die beiden Hydroxyle durch Methylgruppen geschützt sind, so kann eine Einwirkung nur auf die Aldehyd- und Car-

boxylgruppe geschehen. Diese könnten im äussersten Falle nur fünf Dimethylanilin-Molecüle aufnehmen und man müsste daher eine innere Condensation zweier Dimethylaniline annehmen. Die Leukobase mit zehn Dimethylanilin-Molecülen könnte demnach nur in folgender Form existiren:



Es erschien wünschenswerth, die dargestellte Leukobase analog den Fischer'schen Basen durch Oxydationsmittel in eine Farbbase umzuwandeln. Die in dieser Richtung angestellten Versuche waren leider ohne Resultat. Ich benutzte zur Oyxdation Chloranil und dieses färbte die alkoholische Lösung der Leukobase rasch blauviolett. Durch Kalilauge erhielt ich sodann einen braunen Niederschlag, der jedoch aus Alkohol nicht im krystallinischen Zustand erhalten werden konnte.

Ich musste schliesslich wegen unzureichenden Materials leider auf die Darstellung der Farbbase verzichten, beabsichtige jedoch, wenn es mir gelingen sollte, wieder Opiansäure in grösserer Quantität zu erhalten, die oben angestellten Versuche zu wiederholen und fortzusetzen.

# Untersuchung von Magneteisen.

Zu den beiden folgenden Untersuchungen gaben einige Arbeiten Sandberger's[1]) Veranlassung, in denen dieser weitere Belege für die von ihm aufgestellte Theorie der Bildung der Erzgänge gibt. Es wurde beabsichtigt, Magneteisen auf Beimengungen von schweren Metallen zu untersuchen und so einen kleinen Beitrag zur Sandberger'schen Theorie zu liefern.

Von den hiezu benutzten Proben ist die erste aus dem Talkschiefer von Pressnitz in Böhmen und die zweite aus dem Chloritschiefer des Zillerthales. Bei der Analyse sollte zunächst das spezifische Gewicht und die Menge des Eisenoxyduls und Eisenoxyds bestimmt und dann in den übrig bleibenden grösseren Mengen die Gegenwart anderer Repräsentanten der schweren Metalle qualitativ und wenn möglich auch quantitativ ermittelt werden. Es wurde besonders Rücksicht genommen auf Titan, Chrom, Arsen, Antimon, Blei, Wismuth, Kupfer, Cobalt, Nickel, Mangan, Zink und Magnesium. Die Prüfung auf die edlen Metalle Silber, Gold, Platin, Molybdän und Wolfram wurden wegen zu geringer Quantitäten des Materials vernachlässigt.

---

[1]) Berg- und hüttenmännische Zeitung 1877 und 1878.

# Probe I.

## A. Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

Da die Probe bereits gepulvert war, so wurde das spezifische Gewicht mittelst des Pyknometers bestimmt. Dieses wurde mit ausgekochtem destillirten Wasser gefüllt und nach dem Erkalten gewogen, darauf mit der bei 100° C. getrockneten und gewogenen Substanz und mit Wasser wieder gefüllt und nochmals gewogen. Die Temparaturen des Wassers differirten bei den beiden Wägungen nur um 1 Grad Celsius, weshalb diese unberücksichtigt blieben.

| | | |
|---|---|---|
| Die zur Bestimmung angewandte Substanz wog | 0,8024 | Gramm, |
| Pyknometer mit Substanz und Wasser wogen . | 21,6954 | „ |
| Pyknometer und Wasser . . . . . | 21,0532 | „ |
| Differenz | 0,6422 | Gramm. |

Das spezifische Gewicht einer Substanz ist gleich dem Gewichte derselben dividirt durch das Gewicht des von ihm verdrängten Wassers. Das Gewicht des verdrängten Wassers ist gleich dem Gewichte der Substanz weniger der Differenz der beiden Wägungen, also gleich

$$0{,}8024 - 0.6422 = 0{,}1602,$$

das spezifische Gewicht daher gleich $\frac{0{,}8024}{0{,}1602} = 5{,}0074.$

## B. Bestimmung des Eisenoxyduls.

Die Bestimmung des Eisenoxyduls geschah auf volumetrischem Wege mittelst Kaliumpermanganat in sauerer Lösung: Es wurde zunächst der Titer der Permanganatlösung gestellt, indem man eine abgewogene Menge reinen Eisendraht in Schwefelsäure löste und diese Lösung mit der Permanganatlösung titrirte. Das Mittel aus mehreren Bestimmungen ergab, dass 1 Ccm. Permanganatlösung 0,00487 Gramm Eisenoxydul entsprachen.

Darauf wurden 0,1398 Gramm Substanz abgewogen und in einem Kolben unter fortwahrendem Einleiten von Kohlensäure mit heisser concentrirter Salzsäure gelöst. Die Lösung kam in sehr viel heisses Wasser und nun wurde, ebenfalls unter Einleiten von Kohlensäure, rasch mit Permanganatlösung titrirt.

Es wurden zu den 0,1398 Gramm Substanz 7,5 Ccm. Lösung gebraucht, welche 0,00487 · 7,5 = 0,036525 Gramm oder 26,126 Procent Eisenoxydul entsprechen.

### C. Bestimmung der Gesammtmenge des Eisens und Bestimmung des Eisenoxyduls.

Eine abgewogene Menge Substanz wurde durch Erwärmen mit concentrirter Salzsäure gelöst und zuerst durch Kochen mit Salpetersäure, dann noch mit Brom oxydirt. Nachdem alles überschüssige Brom vertrieben war, wurde mit Ammoniak ausgefüllt und der Niederschlag getrocknet und bei offenem Tiegel geglüht.

Aus 0,184 Gramm Magneteisen erhielt ich 0,18882 Gramm = 102,6195 Procent Eisenoxyd. Um nun die im Magneteisen befindliche Menge des Eisenoxyds zu erfahren, wurde berechnet, wie viel Eisenoxyd durch Oxydation der 26,126 Procent Eisenoxydul entstanden ist. Nach Abzug dieser Menge von den oben gefundenen Procenten findet sich der Procentgehalt des Eisenoxyds im Magneteisen.

26,126 Procent Eisenoxydul geben 29,0358 Procent Eisenoxyd.

Mithin enthält Magneteisen 102,6195 — 29,0358 = 73,58 Procent Eisenoxyd.

### D. Prüfung auf weitere Beimengungen.

#### I. Nachweis und Bestimmung von Titan und Chrom.

Ein kleinerer Theil des übrig gebliebenen Materials wurde in einem Porzellantiegel so lange mit saurem schwefelsaurem Natron geschmolzen, bis die Masse im ruhigen Fluss war, worauf nach dem Erkalten in kaltem Wasser gelöst wurde. Aus dieser Lösung wurde durch längeres Kochen und Zugabe von unterschwefligsaurem Natron die Titansäure auszufüllen versucht. Der Niederschlag wurde mit der Phosphorsalzperle auf Titan untersucht, welche auch nach längerem Blasen mit dem Löthrohr in der Reductionsflamme die für die Titansäure charakteristische violette Färbung erhielt.

Das Filtrat wurde stark erwärmt und mit Ammoniak versetzt, bis damit kein Niederschlag mehr entstanden ist. Nach dem Filtriren wurde der Niederschlag getrocknet und mit Soda und Salpeter geschmolzen. Die erkaltete Masse wurde mit Wasser ausgelaugt und ein Theil der durch Eindampfen etwas concentrirteren Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd auf Chrom geprüft. Da die blaue Färbung der Aetherschicht nicht eintrat und diese Reaction die empfindlichste auf Chromsäure ist, so kann mit Bestimmtheit angenommen werden, dass Chrom nicht vorhanden ist.

Bei der quantitativen Bestimmung des Titan wurde die beschriebene Methode der Trennung eingehalten.

## II. Nachweis und Bestimmung von Antimon und Arsen.

Das noch übrig gebliebene Material (13,6 Gramm) wurde mit Königswasser gelöst, wobei ein meist aus Kieselsäure bestehender Rückstand blieb. Die Lösung wurde, um die überschüssige Säure zu entfernen und die etwa gelöste Kieselsäure wieder abzuscheiden, bis zur vollständigen Trockene eingedampft und mit verdünnter Salzsäure wieder aufgenommen. Die ausgeschiedene Kieselsäure wurde zum ersten Rückstand gefügt, die Gesammtmenge der Kieselsäure beträgt 0,25 %.

In die stark verdünnte Lösung wurde Schwefeldioxyd eingeleitet, um die Oxyde zu reduziren und dadurch eine zu grosse Schwefelausscheidung zu verhindern. Hierauf wurden durch Einleiten von Schwefelwasserstoff die Schwefelverbindungen von Antimon, Arsen, Blei, Kupfer und Wismuth ausgefüllt und der Niederschlag mit Schwefelkalium behandelt, um Antimon und Arsen von Blei, Kupfer und Wismuth zu trennen. Antimon und Arsen wurden aus ihren Lösungen durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt und der Niederschlag darauf untersucht. Um Antimon von Arsen zu trennen, wurde der Niederschlag mit Salpetersäure eingedampft und der Rückstand mit Soda und Salpeter geschmolzen, so dass antimonsaure und arsensaure Alkalien entstanden sein mussten. Antimonsaures Natron ist in einer Mischung von etwa $^2/_3$ Theil Weingeist und $^1/_3$ Theil Wasser unlöslich, während arsensaures Kali oder Natron sich leicht löst. Mit einem Theil des

beim Filtriren gebliebenen Rückstandes wurde zunächst auf dem Platinblech die Antimonprobe mittelst Zink vorgenommen und so das Antimon nachgewiesen. Der andere Theil wurde in Salzsäure gelöst und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff ein orangerother Niederschlag von Schwefelantimon erhalten.

Bei der quantitativen Bestimmung wurde dieser Niederschlag im gewogenen Tiegel sammt dem Filter mit rauchender Salpetersäure oxydirt, bis schliesslich antimonsaures Antimonoxyd als Rückstand blieb, welches geglüht und gewogen wurde.

Um Arsen nachzuweisen, wurde das Filtrat vom antimonsauren Natron mit Ammoniak, Salmiak und schwefelsaurer Magnesia versetzt und das Arsen als arsensaure Ammon-Magnesia ausgefüllt. Der Niederschlag wurde wiederholt mit Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefüllt, um sicher zu sein, dass er nur aus arsensaurer Ammon-Magnesia bestehe. Hierauf wurde er nochmals gelöst und im Marsh'schen Apparat auf Arsen geprüft. Es wurden die charakteristischen Arsenspiegel erhalten, die sich in unterchlorigsaurem Natron vollständig lösten.

Die quantitative Bestimmung der sehr geringen Menge geschah als pyroarsensaure Magnesia.

### III. Nachweis und Bestimmung von Blei, Kupfer und Wismuth.

Der durch Behandlung des Schwefelwasserstoff-Niederschlages mit Schwefelkalium gebliebene Rückstand wurde mit heisser Salpetersäure gelöst, bis fast zur Trockene eingedampft und Schwefelsäure zugegeben. Nach mehrmaligem Digeriren und Decantiren mit Alkohol blieb ein Rückstand von schwefelsaurem Blei, welcher sich in basisch weinsaurem Ammon löste. Um Blei quantitativ zu bestimmen, wurde es aus dieser Lösung wieder mit verdünnter Schwefelsäure bei Gegenwart von Alkohol ausgefüllt, auf ein gewogenes Filter gebracht, mit Alkohol ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Das Filtrat vom schwefelsauren Blei wurde noch auf Kupfer und Wismuth untersucht. Die Lösung wurde, um den Alkohol zu vertreiben, gekocht und dann Kalilauge zugegeben, wodurch Kupfer und Wismuth ausfallen mussten. Um beide zu trennen, wurden sie in Salzsäure gelöst, zur Trockene eingedampft

und wieder mit Wasser aufgenommen. Da kein Rückstand blieb, so ist Wismuth nicht vorhanden. Das in Lösung gegangene Kupferchlorid wurde durch Zink in einer gewogenen Platinschale als metallisches Kupfer gefällt und die Platinschale wieder gewogen. Die Differenz der beiden Wägungen ergibt die Menge des ausgeschiedenen metallischen Kupfers.

## IV. Nachweis und Bestimmung von Zink, Mangan und Magnesium.

Aus dem Filtrat vom Schwefelwasserstoff-Niederschlag wurde zunächst das Eisen ausgefällt. Die saure Lösung wurde mit kohlensaurem Natron neutralisirt, essigsaures Natron und Essigsäure zugegeben und gekocht. Da viel Eisen vorhanden war, so musste mehrere Male mit essigsaurem Natron gekocht und gefällt werden. Nachdem alles Eisen fortgeschafft war, wurde die sehr verdünnte Lösung durch Eindampfen concentrirt und dann durch Einleiten von Schwefelwasserstoff Zink als weisser Niederschlag ausgefällt.

Bei der quantitativen Bestimmung wurde der Niederschlag, Schwefelzink, mit Salzsäure gelöst und mit kohlensaurem Natron neutralisirt und wieder gefällt. Das dadurch erhaltene kohlensaure Zink wurde mit dem Filter geglüht und gewogen.

Das Filtrat vom Schwefelzink wurde mit Schwefelammonium versetzt, um Mangan, Nickel und Kobalt auszufällen. Der Niederschlag, welcher seiner Farbe nach zum grössten Thell Schwefelmangan war, wurde mit schwach erwärmter, sehr verdünnter Salzsäure gelöst. Die hiezu benutzte Säure wurde aus gleichen Theilen Wasser und Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,09 hergestellt. Es blieb beim Lösen ein sehr geringer Rückstand, der weder Nickel noch Kobalt enthielt. Von den Prüfungen auf Nickel und Kobalt sind zu erwähnen die Prüfung mit der Boraxperle und die Bunsen'sche Reductionsprobe am Kohlenstäbchen.

Aus der Lösung mit Salzsäure wurde Mangan durch kohlensaures Natron ausgefällt. Bei der quantitativen Bestimmung wurde Mangan ebenfalls als kohlensaures Mangan gefällt, getrocknet, geglüht und als Manganoxyduloxyd bestimmt.

Das Filtrat vom Schwefelammonium-Niederschlag wurde noch auf Magnesium geprüft und daher mit Ammoniak, Salmiak und phosphorsaurem Natron versetzt und erwärmt. Nach längerem Stehen fiel phosphorsaure Ammon-Magnesia als Niederschlag aus, der unter dem Mikroskop nochmals auf seine Beschaffenheit geprüft wurde.

Quantitativ wurde Magnesium ebenfalls als phosphorsaure Ammon-Magnesia ausgefällt und als pyrophosphorsaure Magnesia bestimmt.

### Zusammenstellung

der bei der quantitativen Analyse erhaltenen Resultate.

Angewandte Substanz . . . 13,6 Gramm.

| | | Procentgehalt: |
|---|---|---|
| Eisenoxydul | | 26,12 |
| Eisenoxyd | | 73,58 |
| Kieselsäure | | 0,25 |
| Antimonoxyd | (0,0018 Gr. $Sb_2 O_4$) | 0,012 |
| Arsentrioxyd | (0,0038 Gr. $Mg_2 As_2 O_7$) | 0,0178 |
| Bleioxyd | (0,0004 Gr, Pb $SO_4$) | 0,0020 |
| Kupferoxyd | (0,002 Gr. Cu) | 0,0184 |
| Zinkoxyd | (0,0038 Zn O) | 0,0279 |
| Manganoxyd | (0,0206 Gr. $Mn_3 O_4$) | 0,149 oder 0,151 % $Mn_3 O_4$ |
| Magnesia | (0,0146 Gr. $Mg_2 P_2 O_7$) | 0,0382 |
| Titansäure | | Spuren |
| | | 100,2153 Procent. |

## Probe II.

Bei der Untersuchung der zweiten Probe, welche aus dem Chloritschiefer des Zillerthales ist, wurde derselbe Gang eingehalten. War die erste Probe ziemlich rein, so war die zweite leider mit verhältnissmässig viel Chloritschiefer vermengt und es war deshalb vorauszusehen, dass bei der Behandlung mit Säuren eine theilweise Zersetzung des beigemengten Chloritschiefers

erfolgen und grössere Mengen von Magnesia, Kalk und Kieselsäure mit in Lösung gehen werden. Auch hier wurde zur Abscheidung der Kieselsäure vollständig zur Trockene eingedampft und mit verdünnter Salzsäure wieder aufgenommen. Bei der Analyse auf die metallischen Beimengungen wurde ebenfalls das Verfahren, wie bei der ersten Probe, beibehalten, doch konnte hier keines der früher gefundenen Metalle nachgewiesen und bestimmt werden. Dies mag vielleicht auch darauf beruhen, dass zur Untersuchung der Probe nur geringe Mengen übrig blieben. Konnten bei der ersten Probe über 13 Gramm zur Untersuchung genommen werden, so blieben bei der zweiten Probe nur noch 7 Gramm übrig.

Das spezifische Gewicht der zweiten Probe ist 5,147.

Die quantitative Analyse ergab folgende Resultate:

| | | |
|---|---|---|
| Eisenoxydul . . . . | 27,601 | Procent |
| Eisenoxyd . . . . . | 68,865 | „ |
| Kieselsäure . . . . | 1,485 | „ |
| Magnesia . . . . . | 0,587 | „ |
| Kalk . . . . . | 1,663 | „ |
| | 100,201 | Procent. |

Obgleich bei der Analyse der zweiten Probe keine metallischen Beimengungen gefunden wurden, so lässt sich doch vermuthen, dass die Untersuchung von weiteren Proben ähnliche Resultate ergeben würde, wie wir sie bei der aus dem Talkschiefer erhielten. Es wäre daher von grossem Interesse, wenn diese Untersuchungen fortgesetzt würden und der Nachweis geliefert werden könnte, dass das dazu gehörige Nebengestein ebenfalls die gefundenen Beimengungen enthält.